

Abstract (Eng) of the patent #52740 C2

This invention relates to the area of high-temperature materials used in electron-beam technology of evaporation and vacuum condensation for obtaining thermal-protection coatings with gradient of chemical composition and structure in depth of transition area metal-ceramics with outer ceramic layer of zirconium dioxide on thermally loaded parts of gas turbines of power units. To increase durability of thermal-protection coating material for obtaining coating is proposed, with gradient of chemical composition and structure in depth of transition area metal-ceramics on the basis of Cr and Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 .

Стадія	Охоронний документ
(54) Назва винаходу	МАТЕРІАЛ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ТЕПЛОЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ З ГРАДІЄНТОМ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ПО ТОВЩИНІ ПЕРЕХІДНОЇ ЗОНИ МЕТАЛ-КЕРАМІКА
(11) Номер патенту	52740
(12) Позначення типу документа	C2 (Патент України (на 20 р.))
(21) Номер заявки	99105805
(22) Дата подання заявки	25.10.1999
(24) Дата набуття чинності	15.01.2003
(41) Дата офіційної публікації	15.05.2001 (4/2001)
(48) Дата публікації заявки	15.05.2001
(46) Дата публікації патенту	15.01.2003
(51) Індокси МПК	C23C14/06; C23C14/08; C23C14/24
(51) Індокси МПК (8 редакція)	МПК (2006) C23C 14/06; МПК (2006) C23C 14/08; МПК (2006) C23C 14/24
(56) Аналоги винаходу	UA 17473, 19.07.99; RU 2065505, 20.08.96; RU 2120494, 20.10.98; US 4055705, 25.10.77; US 4321311, 23.03.82; US 5723078, 03.03.98; EP 0705912, 10.04.96; WO 9611288 A1, 18.04.96
(71) Заявник	МІЖНАРОДНИЙ ЦЕНТР ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ІНСТИТУТУ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О. ПАТОНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ (UA)
(72) Винахідник	Мовчан Борис Олексійович (UA); Малащенко Ігор Сергійович (UA); Шовковий Анатолій Миколаєвич (UA)
Довірена особа	Горська Ірина Анатоліївна (UA)
Експерт	Синельниченко Станіслав Олександрович (Відділ 9.3 - хімії та металургії)
Адресат для листування	Горська Ірина Анатоліївна (UA)

Реферат

Винахід відноситься до області високотемпературних матеріалів, які використовують у електронно-променевій технології випаровування і вакуумної конденсації для одержання теплозахисних покриттів з градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал-кераміка з зовнішнім керамічним шаром з діоксиду цирконію на термонавантажених деталях газових турбін енергосилових установок. Для підвищення довговічності теплозахисного покриття пропонується матеріал для одержання покриття з градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал-кераміка на основі Cr та Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 .

Опис

Цей винахід відноситься до області високотемпературних матеріалів, використовуваних у електронно-променевої технології випаровування і вакуумної конденсації для одержання теплозахисних покриттів (ТЗП) з градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал-кераміка з зовнішнім керамічним шаром з діоксиду цирконію на термонавантажених деталях газових турбін енергосилових установок.

Довговічність теплозахисних покриттів у процесі експлуатації визначається співвідношенням термомеханічних параметрів зовнішнього керамічного і зв'язуючого металевих шарів, що складають ТЗП, і кінетикою окислення поверхні зв'язуючого шару при високій температурі, яке сприяє створенню проміжного оксидного шару ($TGO \alpha-Al_2O_3$) на основі оксиду алюмінію.

В структурі ТЗП, як правило, існують дві міжфазні межі, що розділяють кераміку і шар оксиду алюмінію, а також шар оксиду алюмінію і зв'язуючий металевий шар.

Гальмування окислювальних процесів на поверхні зв'язуючого шару визначає зниження швидкості росту оксидної плівки $\alpha-Al_2O_3$ і, відповідно, збільшення довговічності ТЗП.

Модифікування структури зовнішнього керамічного шару для зниження модуля пружності або створення мікропористості з метою згладжування термічних деформацій і формування перехідних зон між керамікою і металом з високим опором окисленню є пріоритетним напрямком у технології розробки конструкцій довгоіснуючих ТЗП.

Особливе місце у технології одержання і ремонту теплозахисних покриттів на жароміцних нікелевих сплавах належить тій групі деталей (виробів) високотемпературної техніки, яка у якості зв'язуючого жаростійкого підшару використовує дифузійні алюмінідні покриття, модифіковані платиною або родієм [Strongman ??. , Пат. США 4321331, Публ. 23.03.82; Rickerby D.S. et al. ??0718419 B1, - Публ. 12.08.1998; Rickerby D.S. et al. EP0718420A1, - Публ. 26.06.1996; Strongman ??. , Solfest ?A. Пат. США 5015502, - Публ. 14.05.91].

Основна суть цих розробок, як і на випадок багатокомпонентних зв'язуючих покриттів $MCrAlY$, базується на попередньому формуванні на поверхні жаростійкого шару оксидної плівки на основі Al_2O_3 . З цим пов'язано виникнення під плівкою Al_2O_3 збідненого алюмінієм прошарку у зв'язку з витратанням алюмінію на формування $TGO - \alpha-Al_2O_3$ плівки.

У випадку $(Ni, Pt)Al$ покриттів, що не мають у своєму складі активних елементів (зокрема, Y), здатних утримувати шар кераміки $ZrO_2(Y_2O_3)$ на оксидній плівці Al_2O_3 (за рахунок механізму механічного прикріплення), виникнення збідненої алюмінієм зони у металевому жаростійкому покритті на початковому етапі функціонування ТЗП (тобто процесу окислення) є неслухняним фактором. Для збільшення сталості системи ТЗП бажано створення початково концентраційного ущільнення по алюмінію або хрому, що підвищує активність алюмінію у приповерховій зоні зв'язуючого покриття.

Хром є також елементом, що забезпечує високотемпературне зміцнення алюмінідів типу $\beta-NiAl$. (Грейль С.М. Дослідження $NiAl$ і Ni_3Al / Механічні властивості металевих сполук. - М. Металургія. - 1982. - 3 256-299).

У випадку немодифікованих платино-алюмінідних покриттів на їх поверхні у процесі випробувань (експлуатації) виникає зморшкуватість внаслідок низького опору повзучості матеріалу покриття. При термоциклічному навантаженні (окисленні) має місце передчасне відшарування кераміки у осередках поглиблень, що створюються у металевому зв'язуючому шарі.

В багатокомпонентних покриттях $NiCoCrAlY$ (а також, що мають у своєму складі додатково зміцнюючі елементи гафній, кремній, цирконій або їх оксиди) опір повзучості поверхні зв'язуючого шару є досить великим і при циклічному розтягуванні-стисненні виникнення зморшкуватості матеріалу покриття відбувається після тривалого часу (більш 1000 год.) випробувань.

Функціонально градієнтні покриття характеризуються безперервним (плавним) або переривчастим (шаровим) змінням хімічного складу і структури по товщині захисного шару. Градієнт зміння хімічного складу і структури одержують різними металургійними процесами і технологічними прийомами.

Обмеження небажаних фізико-хімічних процесів на межі метал-кераміка можна здійснити створенням захисних покриттів з поступовим (плавним) змінням складу і структури при переході від одного шару до іншого. Такі покриття одержують конденсацією з парової фази шляхом електронно-променевого випаровування багатокомпонентних сумішей, вміщуючих речовини з різною пружністю пара при температурі випаровування, з одного джерела.

Найбільш близький по сукупності ознак і тому взятий нами за прототип матеріал для одержання градієнтних захисних покриттів описано у патенті України №17473, МПК⁶ C23C 14/24, B05D 3/06, Публ. 19.07.99, Бюл. №5 (прототип). В цьому патенті запропоновано ряд матеріалів для одержання теплозахисного покриття з градієнтом хімічного складу і структури по товщині, виконаних на основі металу і оксидів, що мають різну пружність пару при температурі випаровування. Основними компонентами цих матеріалів є металевий алюміній, оксид алюмінію, хром, кремній, платина і інші інгредієнти.

В одному з переважних варіантів цього винаходу для одержання градієнтного теплозахисного покриття використовують матеріал системи $Al-Al_2O_3-ZrO_2$ при співвідношенні компонентів (мас.%): $Al - 5 - 40$, $Al_2O_3 - 1 - 60$, ZrO_2 - інше, у вигляді спресованої металокерамічної таблетки, розміщеної на торці керамічного зливка.

По мірі нагрівання і розплавлення таблетки і зливка, розташованих у полому водоохолоджуваному тіглі, електронним пучком у вакуумі починається випаровування компонента таблетки, що має більш високий тиск

пару, тобто алюмінію (Al). Потім, по мірі випаровування алюмінію, починається випаровування оксиду алюмінію і у кінці - випаровування діоксиду цирконію і оксиду ітрію зі складу таблетки, що плавно переходить у випаровування частково стабілізованого діоксиду цирконію з базового керамічного зливка $ZrO_2 - 7\%Y_2O_3$. В результаті вказаної послідовності змінення складу парової фази у початкові моменти випаровування і конденсації на поверхні сплаву, що захищається, формується градієнт концентрації компонентів по товщині покриття. Шар, примикаючий до підложки, містить максимальну кількість компонента з високим тиском пару (Al).

Результати термоциклічних випробувань ($1135 \leftrightarrow 50^\circ C$, повітря) жароміцних сплавів з одностадійним градієнтним теплозахисним покриттям, одержаним осадженням жаростійкого зв'язуючого металевого шару $NiCoCrAlY$ з подальшим випаровуванням і осадженням матеріалу системи $Al-Al_2O_3-ZrO_2 (Y_2O_3)$ показали, що максимальна довговічність зовнішнього керамічного шару такого типу покриттів при використанні вихідного матеріалу, вміщуючого 5 - 13%Al, 3 - 7% Al_2O_3 , інше - $ZrO_2 - 7\%Y_2O_3$ становить 500 - 650 1-годинних термоциклів при одноступінчастому відпінанні і 600 - 800 1-годинних термоциклів після двохступінчастого відпінання у вакуумі [І.С. Малащенко і ін. Проблеми спецелектрометалургії, 1998. - №1. - С. 26 - 36].

У випадку осадження градієнтних ТЗП на жароміцні сплави, що використовують у якості жаростійкого зв'язуючого шару вже сформовані термодифузійні нікель-алюмінідні або платино-алюмінідні шари (двостадійний техпроцес осадження), що не мають у своєму складі ітрію або інших високоактивних елементів для надійного прикріплення зовнішнього керамічного покриття, термоциклічна довговічність градієнтних ТЗП, як правило, нижче і становить 120 - 260 термоциклів для простих $NiAl$ покриттів і 240 - 380 термоциклів у випадку $(Ni, Pt)Al$ зв'язуючого шару.

Відносно невисока довговічність таких покриттів пов'язана з окисленням зв'язуючого алюмінідного покриття, оскільки теплоізолюючий керамічний шар залишається проникним для дифузії кисню з повітря до міжфазної межі кераміка-метал. При цьому адгезія плівки окислини Al_2O_3 , що створюється, з зв'язуючим металевим шаром недостатня. Крім того, дисоціація оксиду алюмінію при випаровуванні його з таблетки електронним променем не забезпечує потрібну термічну сталість структури градієнтної перехідної зони.

При безпосередньому випаровуванні електронним променем оксиду Al_2O_3 відбувається його часткова дисоціація і склад плівки, що конденсується, відрізняється від стехіометричного оксиду $\alpha-Al_2O_3$ (Саїоп F.E., Гаїару ??. Пат. США №3492152 C23C 11/00, публ. 27.01.70р.). Це сприяє, по перше, локальному підвищенню концентрації вільного алюмінію у мікрооб'ємах, прилеглих до керамічного покриття (що, у принципі, не є негативним фактором). По друге, посилюються дифузійні процеси, пов'язані з міграцією іонів кисню у міжфазній області при подальшій термообробці у вакуумі або випробуваннях на окислення. В результаті на міжфазній межі метал-кераміка може виникнути ланцюжок мікропор [Unal O., Mitchell ??., Heuzen A.H. J. Amer. Ceram. Soc. - 1994. - 77, №4, P. 984 - 992], викликаючий передчасне відшарування керамічного покриття під дією залишкових термічних напруг.

Вадою градієнтних покриттів, що формуються на основі згаданого металокерамічного матеріалу системи $Al-Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ у двостадійному процесі їх одержання є також нестабільність змочування поверхні зв'язуючого шару випаровуванням насамперед з таблетки алюмінієм. Причиною цього явища є або природна пасивація поверхні зв'язуючого покриття (створення оксидного моношару на основі Al_2O_3) у результаті вилежування на повітрі, або оксидування поверхні зв'язуючого шару при нагріванні зразку (деталі) у вакуумній камері і змінення при цьому тиску залишкових газів у робочому просторі.

Згідно [Р. Тресслер, Поверхні розділу у зміцнених оксидами металах / Поверхні розділу у металевих композитах: під ред. А. Меткалфа - М., Мир, 1978, - с. 307 - 352], змочування $\alpha-Al_2O_3$ алюмінієм при температурі $950 - 1150^\circ C$ і вище (по різним даним) раптово змінюється стягненням рідкого алюмінію у краплю. Це явище багаторазово повторюється, і природа його у визначеній ступені залежить від парциального тиску кисню. Поліпшення змочуваності досягається легуванням алюмінію нікелем, титаном, хромом. В конкретному випадку з хромом досягається селективна адсорбція на поверхні розділу з Al_2O_3 за рахунок розчинення Cr^{3+} у Al_2O_3 при відсутності 3-ої фази.

В двостадійному процесі осадження ТЗП (і у одностадійному особливо), коли у якості початково випаровуемого матеріалу використовується матеріал на основі системи $Al-Al_2O_3-YPZ$, на поверхні конденсації розвиваються дифузійні процеси, пов'язані з осадженням алюмінію на підложку і взаємодією з ним нікелю із зв'язуючого покриття. В початковий момент часу конденсація алюмінію з таблетки викликає зустрічну дифузію нікелю, результатом чого є створення тонкого прошарку фази $\beta-NiAl$. Але не увесь нікель може бути пов'язаний у інтерметалід і частина його проникає у донну частину кераміки. Те ж відноситься і до розподілу алюмінію, який, дифундуючи у діоксид цирконію, помітно ущільнює внутрішні шари керамічного покриття.

Ці фактори вказують на доцільність виключення алюмінію із складу таблетки і заміни його хромом, який може замінити алюміній з позицій жаростійкості, взаємодії з алюмінідними зв'язуючими покриттями і забезпечення бар'єрного ефекту по відношенню до дифузійного потоку алюмінію. Хром взаємодіє з нікелем зв'язуючого покриття і, завдяки високій розчинюваності, створює твердий матричний розчин.

Таким чином, створення матеріалу для одержання на жароміцних сплавах, що використовують у якості жаростійкого зв'язуючого шару вже сформовані термодифузійні нікель-алюмінідні або платино-алюмінідні шари, градієнтного теплозахисного покриття, що має високу довговічність, залишається актуальною задачею.

Поставлена задача вдосконалити відомий матеріал для одержання захисного покриття з градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал-кераміка за рахунок змінення його складу, сприяючого гальмуванню дифузії кисню через теплоізолюючий керамічний шар до міжфазної межі кераміка-

метал, підвищенню термічної сталості структури градієнтної перехідної зони і збільшення адгезії плівки окалини Al_2O_3 , що створюється, з зв'язуючим металевим шаром, і, у результаті, підвищенню довговічності теплозахисного покриття (ТЗП), одержаного з цього матеріалу шляхом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі, внаслідок підвищення опору керамічного шару ТЗП термічному удару при охолодженні.

Поставлена задача вирішена тим, що запропоновано матеріал для одержання теплозахисного покриття з градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал-кераміка на основі металу і оксидів, який, згідно винаходу, у якості металу містить Cr , а у якості оксидів - Al_2O_3 , Y_2O_3 і ZrO_2 при такому співвідношенні компонентів, (% по масі): $\text{Cr} - 2 \div 5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \div 8$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - 2 \div 5$; $\text{ZrO}_2 - \text{інше}$.

Хром вводять у матеріал як елемент, що має значну розчинюваність у платині і у інтерметаліді Pt , для забезпечення надійного хімічного зв'язку матеріалу покриття з зв'язуючим алюмінідним шаром у початковий момент його осадження на поверхню зв'язуючого шару. Далі хром, окислюючись, взаємодіє з оксидом Al_2O_3 , який випаровується другим, зміцнює його і входить як складова частина у оксидну плівку $\text{TGO-Al}_2\text{O}_3$.

Випаровуючись першим, хром при осаджуванні змочує поверхню алюмінідного (платино-алюмінідного) зв'язуючого шару і збільшує активність алюмінію при подальшій термообробці зразків у вакуумі. Розчинюючись у приповерховій області зв'язуючого шару, хром підвищує опір пластичній течії дифузійного алюмінідного покриття при теплових навантаженнях (розтягуванні - стисненні).

Присутність хрому у перехідній зоні є цінною також тим, що він обмежує дифузію нікелю з зв'язуючого шару у керамічне покриття. В результаті взаємодії нікелю з хромом створюється твердий розчин Ni-Cr . Вільного нікелю не вистачає для проникнення у кераміку. Це знаходить підтвердження у результатах XRF - аналізу, який показує повну відсутність оксиду нікелю у донній частині керамічних лусочок, що відшаровуються.

Оксид Y_2O_3 випаровується з таблетки у другу чергу і осідає на прошарок хрому. Система $\text{Cr-Y}_2\text{O}_3$ відома своєю високою окислювальною здатністю. Головний механізм фазової взаємодії у градієнтній перехідній зоні полягає у формуванні збагаченого оксидом Y_2O_3 внутрішнього шару керамічного покриття $\text{ZrO}_2 - 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$. Непов'язаний оксид Y_2O_3 входить у твердий розчин $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, забезпечуючи додатково високий рівень хімічного зв'язку між керамікою і зв'язуючим жаростійким шаром.

Головний позитивний ефект дозованого легування поверхового шару - це можливість збагачування оксидом Y_2O_3 оксидуємої поверхні зв'язуючого шару. Оксид ітрію концентрується у внутрішньому шарі окалини $\text{TGO-Al}_2\text{O}_3$, що і потрібно з міркувань довговічності ТЗП на основі частково стабілізованого діоксиду цирконію ($\text{ZrO}_2 - 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$).

Доцільно також, щоб згаданий матеріал додатково містив CeO_2 при такому співвідношенні компонентів, (% по масі): $\text{Cr} - 2 \div 5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \div 8$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - 2 \div 5$; $\text{CeO}_2 - 0 \div 2$; $\text{ZrO}_2 - \text{інше}$.

При такому рішенні добавка оксиду церію на доповнення до вільного оксиду ітрію обмежує у одержаному ТЗП дифузійну проникність кисню через зовнішній керамічний шар діоксиду цирконію до міжфазної межі кераміка-метал.

Сумісне введення до складу заявленого матеріалу оксидів церію і ітрію забезпечує одержання на межі градієнтної перехідної зони і керамічного покриття тонкого термосталого оксиду, що має здатність, взаємодіючи з керамікою, перешкоджати дифузії алюмінію з градієнтної перехідної зони у внутрішні шари керамічного покриття у процесі осадження, коли вся система знаходиться у нерівноважному стані.

Одночасна присутність у заявленому матеріалі оксидів церію і ітрію дозволяє також виключити спонтанне розтріскування керамічного покриття і його вибухове відшарування від металу при використанні у якості зв'язуючого шару дифузійних нікель-алюмінідних покриттів завдяки тому, що наявність оксиду ітрію забезпечує досить велику кількість точок прикріплення керамічного шару до зв'язуючого алюмінідного шару.

Співвідношення компонентів матеріалу у вказаних межах при послідовному випаровуванні і конденсації цього матеріалу і керамічного зливка, на якому він розміщений у вигляді таблетки, забезпечує формування ТЗП з плавним градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал-кераміка, що, в свою чергу, забезпечує узгодження теплофізичних характеристик (термічного коефіцієнта лінійного розширення, модуля Юнга та ін.) структурних складових жаростійкого (корозійностійкого) шару і керамічного покриття з частково стабілізованого діоксиду цирконію $\text{ZrO}_2 - 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ [$\text{ZrO}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)$], що дає сталу і високу довговічність градієнтних ТЗП в умовах циклічних термічних навантажень.

Важливою функціональною характеристикою будь-якого ТЗП є механізм зруйнування (відшаровування) зовнішнього керамічного покриття, тобто траєкторія розповсюдження тріщини уздовж міжфазної межі метал/кераміка. При розповсюдженні тріщини уздовж межі контакту окалина $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / зв'язуючий керамічний шар кераміка, що відшаровується, оголює металевий шар, сприяючи тим самим прискореному окисленню останнього. У цьому випадку плівка окалини зберігається у донній частині керамічного покриття (лусочки) і, за даними аналізу її поверхні, вміст Al_2O_3 досягає 75 - 80% по масі.

Протилежну картину спостерігають, коли практично вся окалина Al_2O_3 зберігається на поверхні зв'язуючого шару. Це явище властиво тим ТЗП, у яких у якості зв'язуючого шару використовуються багатоконцентні покриття MCrAlY , що мають у своєму складі ітрії. У цьому випадку вміст Al_2O_3 у керамічній лусочці, що відшаровується, становить 6 - 20% по масі.

Наявність у донній частині лусочки від 30 до 65 мас.% Al_2O_3 вказує на змішаний характер - руйнування покриття при відшаруванні кераміки і свідчить про переважний механізм розповсюдження магістральної тріщини через плівку окалини і по обох міжфазних межах.

Природно, що при тривалому функціонуванні ГТЗП на (Ni, Pt)Al зв'язуючому шарі, коли твердофазна взаємодія між $ZrO_2(Y_2O_3)$ і Al_2O_3 при високій температурі посилюється, переважним механізмом руйнування на фінальній стадії випробувань (експлуатації) має бути розповсюдження тріщини по міжфазній межі «оксид алюмінію Al_2O_3 / зв'язуючий алюмінідний шар».

Технічна суть і принцип винаходу пояснюються на прикладах його втілення з посиланнями на креслення, що додається, де на фіг.1 показано залежність довговічності ГТЗП від складу матеріала, який використовують для одержання ГТЗП.

Запропоновано матеріал системи $Cr-Al_2O_3-Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ для одержання теплозахисного покриття з градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал-кераміка з зовнішнім керамічним шаром з діоксиду цирконію шляхом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі на підложці з жароміцного сплаву. Склад запропонованого матеріалу забезпечує формування градієнтної перехідної зони складного хімічного і фазового складу.

Матеріал представляє собою суміш порошків металевого хрому, оксиду алюмінію, непов'язаного оксиду іттрію, (оксиду церію) і діоксиду цирконію, частково стабілізованого на молекулярному рівні $7\%Y_2O_3$. Однорідну суміш замішують на зв'язці гідрооксиду алюмінію $Al(OH)_3$ і полівінілового спирту, сушать і пресують у таблетку масою $30 \pm 0,2$ г і діаметром 35 мм (розмір не лімітований). Для забезпечення механічної міцності таблетки при транспортуванні у вакуумній камері і розміщенні на торці керамічного зливка у випарювачу таблетку відпікають (спікають) на повітрі при температурі $540 - 580^\circ C$ протягом 60 хвилин.

За рахунок використання ефекту фракціонування матеріалу, що складається з суміші компонентів, що мають різну пружність пара при температурі плавлення, у процесі нагрівання таблетки матеріалу, що підлягає випаровуванню, і керамічного зливка у одиничному випарювачу (тіглі) одержували конденсаційне теплозахисне покриття, що має градієнт хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал-кераміка. Початкові шари покриття, що примикають до зв'язуючого шару підложки, збагачені найбільш летючим компонентом, у випадку, що розглядається, - хромом. У зовнішніх шарах градієнтної перехідної зони переважають компоненти з більш високою температурою плавлення і більш низькою пружністю пару, тобто оксид алюмінію, оксид церію, оксид іттрію. На заключній стадії здійснюється випаровування і конденсація компонента, що має максимально високу температуру плавлення. Оскільки у якості діоксиду цирконію постійно використовується частково стабілізований на молекулярному рівні порошок $ZrO_2 - 7\%Y_2O_3$, у цьому випадку відбувається випаровування і осадження парового потоку $ZrO_2-Y_2O_3$ вихідного складу.

Для того, щоб останні порції оксиду $ZrO_2-Y_2O_3$, що конденсується, переходили безпосередньо у зовнішній теплоізолюючий шар товщиною до 180 мкм (оптимально - 125 - 135 мкм), матеріал, що підлягає випаровуванню, у вигляді таблетки встановлювали на торець керамічного зливка, що знаходиться у випарювачу. Випаровування керамічного зливка починається по мірі завершення випаровування діоксиду цирконію, що входить до складу таблетки.

Функціональне призначення градієнтної перехідної зони у ТЗП, окрім забезпечення узгодження термомеханічних характеристик зовнішнього керамічного шару $ZrO_2(Y_2O_3)$ з зв'язуючим металевим покриттям, полягає у забезпеченні у процесі експлуатації (або при випробуваннях на циклічне окислення) надійного адгезійного зв'язку між зовнішнім керамічним покриттям і плівкою оксиду алюмінію, що створюється на міжфазній межі метал-кераміка внаслідок окислення поверхні зв'язуючого шару і у забезпеченні надійного зчеплення між плівкою оксиду алюмінію $\alpha-Al_2O_3$, що створюється, і зв'язуючим металевим шаром.

Друга задача несе більш відповідальне функціональне навантаження: якщо керамічне покриття відшаровується разом з плівкою $\alpha-Al_2O_3$ від зв'язуючого шару, останній оголюється і втрачає алюміній на повторне формування плівки $\alpha-Al_2O_3$. Таким шляхом захисний ресурс зв'язуючого жаростійкого шару швидко вичерпується. Тому найбільш важливим є збереження непошкодженої міжфазної межі "оксид алюмінію - зв'язуючий шар".

В даному винаході, на відміну від прототипу, де у якості базового матеріалу, що підлягає випаровуванню, використовувалась суміш металу і оксидів $Al(Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3))$, з матеріалу виключено металевий алюміній і замість нього введено Cr, а спільно з оксидом іттрію введений оксид церію, який істотно відрізняється від оксиду іттрію при температурі випаровування значенням пружності пару [Фізико-хімічні властивості оксидів: Довідник / під ред. Самсонова Г.В. - М.: Металургія, - 1978. - 472с.]. Оптимальним для заявленого матеріалу для одержання теплозахисних покриттів з градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал - кераміка є таке співвідношення компонентів (% по масі):

Cr	2 ? 5
Al_2O_3	2 ? 8
Y_2O_3	2 ? 5
CeO_2	0 ? 2
ZrO_2	інше

Як вже згадувалось, хром вводять у матеріал, що підлягає випаровуванню, як елемент, що має значну розчинюваність у платині або у інтерметаліді NiAl або (Ni, Pt)Al, для забезпечення надійного хімічного зв'язку матеріалу покриття з зв'язуючим алюмінідним шаром у початковий момент його осадження на поверхню зв'язуючого шару. Далі хром, окислюючись, взаємодіє з оксидом Al_2O_3 , зміцнює його і входить як складова частина у оксидну плівку TGO- Al_2O_3 .

Випаровуючись першим, хром при осадженні на поверхню алюмінідного (платино-алюмінідного) зв'язуючого шару збільшує активність алюмінію при подальшій термообробці зразків у вакуумі. Розчинюючись

у приповерховій області зв'язуючого шару, хром підвищує опір пластичній течії дифузійного алюмінідного покриття при теплозмінах (розтягуванні - стисненні).

Оптимальна концентрація хрому (див. таблицю) у матеріалі (таблетці), що підлягає випаровуванню, становить 2 - 3 мас.%, при цьому вміст оксиду Al_2O_3 відповідно дорівнює 3 - 2 мас.%. У цьому випадку вдається одержати усереднену термоциклічну довговічність ГТЗП на нових платино-алюмінієвих покриттях (вміст алюмінію у дифузійному шарі від 26 до 32 мас.%) на рівні 590 термоциклів (460 - 780 термоциклів) при стандартному відхиленні σ , рівному 18%.

Верхній вміст хрому у матеріалі (метало-оксидній таблетці), що підлягає випаровуванню, не повинен перевищувати 4,5 - 4,8 мас.%. Така кількість дає значний пік концентрації хрому (до 16 - 18%) у перехідній зоні на межі контакту зв'язуючого NiAl шару з осаджуваним матеріалом таблетки. У цьому випадку зруйнування може настати безпосередньо після осадження ГТЗП уздовж перехідної зони з підвищеним вмістом хрому. Такого типу матеріали доцільно використовувати у ремонтних операціях з нанесення ГТЗП у тих випадках, коли вміст алюмінію у дифузійному зв'язуючому шару становить 15 - 18 мас.%.

Підвищення адгезії оксидної плівки з зв'язуючим шаром досягається додатковим введенням у матеріал, що підлягає випаровуванню, вільного (не пов'язаного у твердий розчин $ZrO_2 - 7\%Y_2O_3$) оксиду ітрію. Оскільки пружність пара оксиду ітрію нижче, ніж у оксиду церію, оксид Y_2O_3 випаровується з металокерамічного матеріалу слідом за оксидом Al_2O_3 . В результаті термічної обробки у технічному вакуумі оксиди алюмінію і ітрію частково взаємодіють один з одним, утворюючи хімічну сполуку типу комплексного оксиду $YAlO_3$.

В процесі тривалих термоциклічних випробувань, коли формується стехіометричний оксид $\alpha-Al_2O_3$ (48 - 50%Al), оксид ітрію (його кількість у Al_2O_3 досягає 6 - 8%) сприяє формуванню дрібнозернистої оксидної плівки Al_2O_3 і рівномірного фронту окислення, що є обов'язковою умовою одержання тривалої довговічності ТЗП при циклічному зміні температури.

Максимальний вміст вільного Y_2O_3 у матеріалі, що підлягає випаровуванню, не повинно перевищувати 5%, оскільки при більш високій концентрації оксидної фази настає ефект фазової перестабілізації донної частини керамічного покриття $ZrO_2 - 7\%Y_2O_3$, у зв'язку з чим спостерігається прискорене руйнування ГТЗП (N1 ? 120 термоциклів). При цьому тріщина розшарування поширюється переважно по кераміці уздовж міжфазної межі «діоксид цирконію / плівка $\alpha-Al_2O_3$ ».

Якщо у матеріалі, що підлягає випаровуванню, відсутній оксид алюмінію, оксид Y_2O_3 випаровується з таблетки у другу чергу і осідає на прошарку хрому. Система Cr- Y_2O_3 відома своєю високою окислостійкістю. Головний механізм фазової взаємодії у градієнтній перехідній зоні полягає у формуванні збагаченого оксидом Y_2O_3 внутрішнього шару керамічного покриття $ZrO_2 - 7\%Y_2O_3$. Непов'язаний оксид Y_2O_3 входить у твердий розчин $ZrO_2-Y_2O_3$, забезпечуючи більш високий рівень хімічного зв'язку між керамікою і зв'язуючим жаростійким шаром.

Оксид церію створює твердий розчин з діоксидом цирконію і, завдяки хімічній взаємодії у твердому стані з оксидом алюмінію, забезпечує сталий адгезійний зв'язок між зовнішнім керамічним шаром $ZrO_2O_2(Y_2O_3)$ і плівкою $\alpha-Al_2O_3$. Тріщина зруйнування поширюється у цьому випадку або у кераміці уздовж градієнтної перехідної зони, або у оксидній плівці $\alpha-Al_2O_3$ уздовж межі розподілу SeO_2 у Al_2O_3 .

Максимальний вміст SeO_2 у матеріалі, що підлягає випаровуванню, визначається повнотою фазової стабілізації донної частини керамічного покриття, поки не відбувається формування структурно-нестабільної f-тетрагональної фази ZrO_2 , і його пружно-пластичними характеристиками при теплозмінах.

Виникаюча при високій температурі (циклічному окисленні) плівка $\alpha-Al_2O_3$, маючи обмежену (до 2%) розчинюваність у твердому стані у діоксиді цирконію, створює з керамічним покриттям на основі діоксида цирконію композит (єдине ціле), завдяки чому межа розділу "окалина $\alpha-Al_2O_3$ " - покриття $ZrO_2(Y_2O_3)$ перестає бути ослабленим місцем.

Кількість оксиду церію, що вводять у матеріал, що підлягає випаровуванню, має бути достатньою для формування сталого адгезійного зв'язку у області "перехідна зона - кераміка", але не більше. Тому граничний вміст оксиду SeO_2 у матеріалі, що підлягає випаровуванню, необхідно обмежувати 6 - 8%. При більшому вмісті SeO_2 теплозахисне покриття стає недовговічним, воно руйнується по тілу кераміки внаслідок структурно-фазової нестабільності донної частини керамічного шару і розпаду тетрагональної f фази, що створюється при конденсації.

Конкретний хімічний і фазовий склад матеріалу, що підлягає випаровуванню, обирають залежно від типу підложки (її хімічного складу), яку захищають. На випадок двостадійної технології одержання ТЗП, коли на сплав, що покривається, вже існує дифузійне покриття типу (Ni, Cr) ??, (Ni, Cr) ??, або жаростійке металеве покриття типу NiCoCrAlY, одержане осадженням у вакуумі або плазмовим напыленням, склад матеріалу, що підлягає випаровуванню, обирають з урахуванням фактичного вмісту алюмінію у зв'язуючому шарі.

В таблиці приведені результати аналізу донної (внутрішньої) поверхні частини керамічних лусочок, що відшарувалися, які показують, що ГТЗП, одержані на основі матеріалу системи Cr- $Y_2O_3-ZrO_2$, характеризуються високою адгезією плівки окалини $\alpha-Al_2O_3$ з зв'язуючим (Ni, Pt)Al шаром. Саме раціональне співвідношення між хромом, що додається у матеріал, і $\alpha-Al_2O_3$ забезпечує максимальну довговічність розглянутих варіантів ГТЗП на нікелевих жароміцних сплавах.

Перевага одержуваних градієнтних теплозахисних покриттів на (Ni, Pt)Al зв'язуючому шарі полягає в тому, що при здійсненні електронно-променевого нагрівання матеріалу вказаних складів і керамічного зливка має місце послідовне випаровування компонентів, що формують градієнтну перехідну зону метал-кераміка так, що при подальших термоциклічних випробуваннях або експлуатації забезпечується стала і більш висока, ніж

була досягнена раніше, довговічність стандартних двохшарових ТЗП.

Приклади здійснення винаходу

Теплозахисні покриття з матеріалу згідно винаходу наносили одночасно на 6 пальцевих зразків діаметром 10мм і довжиною робочої частини 55 - 60мм, виготовлених з литого сплаву ЖС32 (західний аналог - сплав Рене 142). Один зразок, виконаний з простої сталі, використали як свідок, у внутрішній канал якого було зачеканено термопару, що фіксує температурний режим осадження теплозахисного покриття.

Товщина жаростійкого алюмінідного покриття - 60 - 80мкм. Товщина градієнтної перехідної зони становила 5 - 8мкм. Товщина керамічного шару з діоксиду цирконію $ZrO_2 - 7\%Y_2O_3$ - 115 - 140мкм. Початкова щільність керамічного зливка - $4 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$.

Температура поверхні підложки при конденсації градієнтних покриттів становила $1020 \pm 15^\circ\text{C}$. Тиск у робочій камері при осадженні керамічного покриття знаходився у межах $6,5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-2} \text{ Па}$. Постійну швидкість осадження кераміки у межах 4,2 - 5,6мкм/хв. витримували шляхом контролю питомої потужності електронно променя, скануючого з незмінною схемою розгортки по торцю керамічного зливка, що підлягає випаровуванню.

Швидкість обертання зразків відносно власної осі становила 8 - 12об/хв.

Після осадження керамічного теплоізолюючого шару зразки переміщали у допоміжну камеру, де вони охолоджувались протягом 15 - 20хв. до температури $\sim 200^\circ\text{C}$; остаточне охолодження зразків з нанесеним покриттям здійснювали на спокійному повітрі.

Далі зразки з градієнтними ТЗП піддавали ступінчастій термічній обробці у вакуумі при максимальній температурі 1050°C на першій стадії ($p = 5,2 \times 10^{-3} \text{ Па}$). Використовуючи контролюєми тиск залишкових газів, одержували оптимальний фазовий склад градієнтної перехідної зони.

Термоциклічну довговічність теплозахисних покриттів з градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони визначали у процесі випробувань пальцевих зразків на циклічне окислення. Випробування проводили на повітрі по режиму $50 \leftrightarrow 1135^\circ\text{C}$, час ізотермічної витримки у одному циклі становив 45хв., час нагрівання до максимальної температури - 7хв., час примусового охолодження струменем повітря від вентилятора - 8хв., 20 одногодичних термоциклів у добу. Вказана схема випробувань вважається жорсткою [M.A. Smith et al. Materials Sci and Engng. 1995. - A203-P. 388 - 398], оскільки під час 4-х годинної паузи має місце негативний вплив вологи, що знаходиться у повітрі, на зниження термоциклічної довговічності керамічного покриття.

Зразки піддавали візуальному і інструментальному огляду для визначення особливостей зруйнування зовнішнього керамічного шару. Фіксували час (число тепловитримок N) до початку зруйнування теплозахисного покриття, який відповідав появі відшарування з 10% робочої поверхні зразку, множинному розтріскуванню або виникненню локальних здуттів і сколів внаслідок окислення і створення мікронерівностей на поверхні зв'язуючого (Ni, Pt)Al покриття.

Перевага винаходу, що пропонується, ілюструється експериментальними даними (фіг., таблиця), що демонструють термоциклічну довговічність теплозахисного покриття на підложці з ливарного жароміцного нікелевого сплаву, що має зв'язуюче алюмінідне покриття (Ni, Pt)Al, одержаного шляхом послідовного випаровування і конденсації стандартного двохшарового покриття (таблиця, покриття 1), матеріалу згідно прототипу (таблиця, покриття 2 і 3) і заявленого матеріалу системи $Cr-Al_2O_3-Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2(Y_2O_3)$ (таблиця, покриття 4 - 14) і керамічного зливка з частково стабілізованого діоксиду цирконію $ZrO_2 - 7\%Y_2O_3$ на нагріту підложку, її охолодження після осадження градієнтного ТЗП і застосування заключної ступінчастої термічної обробки у вакуумі при різному тиску залишкових газів.

ТАБЛИЦЯ								
Термоциклічна довговічність теплозахисних покриттів з градієнтом хімічного складу і структури по товщині перехідної зони метал - кераміка на основі матеріалу системи $Cr-Al_2O_3-Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$								
№ п/п	Хімічний склад матеріалу, % по масі						Довговічність ? _f , т/ц	Al_2O_3 % по масі
	Al	Cr	Al_2O_3	Y_2O_3	CeO_2	ZrO_2		
1	-	-	-	7**	-	93	240 - 380	48 - 65
2	5	-	3	-	3	89	240 - 410	
3	7	-	13	-	-	80	120 - 320	
4	-	2	3	3	-	ост.	540 - 780	50 - 70
5	-	2	3	1	2	ост.	270 - 410	1,5 - 36
6	-	3	2	3	-	ост.	460 - 680	20 - 65
7	-	3	3	5	-	ост.	180 - 220	10 - 12,5
8	-	2	5	1	2	ост.	230 - 400	18 - 43
9	-	1	8	-	-	ост.	176 - 260	6 - 7,5
10	-	-	8	1	-	ост.	275 - 315	19 - 70
11	-	1	8	1	1	ост.	176 - 290	28 - 46

12	-	1	8	2	-	ост.	205 - 330	58
13	-	2	-	3	-	ост.	220 - 350	19 - 34
14	-	3	-	5	-	ост.	260 - 480	7 - 12
* Вміст Al_2O_3 у донній частині керамічного покриття, що відлущилося								
** Вміст оксиду іттрію у частково стабілізованому діоксиді цирконію на сплаві ЖС6-32								

Розподіл елементів по товщині покриття і їх відносна концентрація у перехідній зоні після термічної обробки зразків у вакуумі визначають надійність і час до зруйнування зразків з покриттям. Одержані значення термоциклічної довговічності градієнтних теплозахисних покриттів з різним співвідношенням Cr, оксидів Al_2O_3 , Y_2O_3 і SeO_2 (фіг.1, таблиця) є показником ефективності обраних композицій, призначених для одержання градієнтних ТЗП.

В процесі термічної обробки зразків з градієнтними ТЗП на основі композиції $Cr-Al_2O_3-Y_2O_3-(SeO_2)-ZrO_2$, коли останнім ступенем є відпінання у вакуумі при підвищеному тиску ($p > 1 \times 10^{-1} \text{ а}$), концентраційний пік алюмінію, що відповідає оксиду алюмінію у градієнтній зоні, зсувається завжди у сторону керамічного покриття і накладається на пік оксиду іттрію.

Таким чином, градієнтні покриття демонструють сталу термоциклічну довговічність не тільки у випадку одностадійного процесу осадження, але й у випадку двостадійного осадження ТЗП, коли як металевий зв'язуючий шар використовують дифузійне (Ni, Pt)Al покриття або конденсаційні жаростійкі покриття системи Ni-Al-Cr з підвищеним вмістом алюмінію: Ni-(18 - 20)%Al-(8 - 12)%Cr і що не мають у своєму складі іттрію.

Результати термоциклічних випробувань зразків з однаковою товщиною термобар'єрного шару (120 - 135мкм) і дані мікроструктурного аналізу поперечного перерізу пальцевих зразків після випробувань показують стійку кореляцію між довговічністю ТЗП і хімічним (фазовим) складом таблеток, що підлягають випаровуванню. Практично у всіх зразків основне зруйнування (відшарування) керамічного покриття відбувається по тілу окалини Al_2O_3 і по міжфазній межі кераміка/оксид $\alpha-Al_2O_3$. При вмісті 5% Y_2O_3 у матеріалі (таблетці), що підлягає випаровуванню, спостерігаються ознаки зруйнування по межі окалини $\alpha-Al_2O_3$ /зв'язуючий шар, а довговічність ТЗП становить тільки 100 - 120 термоциклів.

Порівняння кінетики окислення поверхні (Ni, Pt)Al зв'язуючого шару на пальцевих зразках з ТЗП, одержаними по стандартній і градієнтній технології, показує, що товщина плівки окалини $\alpha-Al_2O_3$ у випадку стандартної технології на 0,5 - 1,5мкм менше, ніж у зразків з градієнтними ТЗП після 250 - 300ч. випробувань. Це не є сприятливим фактором для одержання гарантовано високої термоциклічної довговічності покриттів і пов'язано, зокрема, з наявністю Al_2O_3 у таблетці, що підлягає випаровуванню. Оксид Al_2O_3 , присутній початково у градієнтній перехідній зоні (що важливо з позиції термічної сталості композиції і її окислювальності) взаємодіє з TGO $\alpha-Al_2O_3$ на поверхні зв'язуючого шару і сприяє потовщенню окалини.

Для виключення вказаного негативного впливу Al_2O_3 на кінетику окислення міжфазної області з складу матеріалу, що пропонується для формування перехідної зони метал/кераміка, оксид алюмінію був вилучений. Функціональні властивості ТЗП, одержаних на основі матеріалу системи $Cr-Y_2O_3-ZrO_2$ приведені у таблиці (зразки 13 і 14). Магістральна тріщина при відшаруванні керамічного покриття переважно проходить уздовж міжфазної межі кераміка/плівка Al_2O_3 .

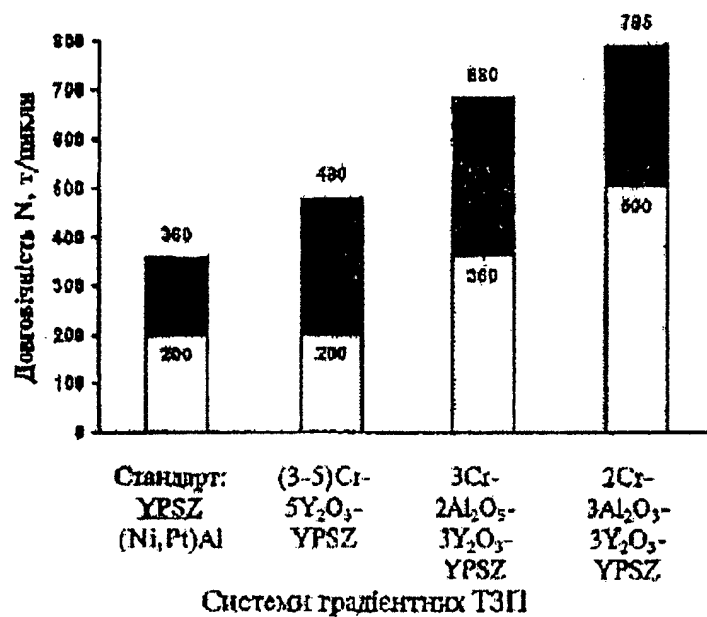
Для збільшення жаростійкості металевого зв'язуючого шару у двостадійному градієнтному ТЗП у матеріалі, що підлягає випаровуванню, взятому як прототип, алюміній заміняли хромом і замість Al_2O_3 використали вільний оксид Y_2O_3 , що не входить у керамічний зливочок $ZrO_2 - 7\%Y_2O_3$ (зразки 4 - 8, 10 - 14). Як видно з приведених у таблиці даних, 2 - 3% Y_2O_3 - це та сприйнята концентрація оксиду іттрію у матеріалі, що підлягає випаровуванню, який можна випаровувати, не побоюючись відшарування зовнішнього керамічного шару при циклічному окисненні ТЗП внаслідок фазової перестабілізації діоксиду цирконію біля міжфазної межі метал/кераміка.

В результаті випаровування матеріалу у вигляді таблетки, установлюваної на керамічний зливочок $ZrO_2 - 7\%Y_2O_3$, у зовнішньому шарі дифузійного покриття (Ni, Pt)Al одержують до 6 - 7% хрому, а концентраційний пік алюмінію відповідає 25 - 26%, що обумовлено проведенням 2-х ступінчастої термічної обробки.

Головний результат такого підходу полягає в тому, що падаюча гілка розподілу оксиду Y_2O_3 розташовується в області концентраційного піка Al_2O_3 . Це вказує на можливість реалізації додаткового ефекту прикріплення керамічного покриття через плівку окалини Al_2O_3 до зв'язуючого шару (??, ??) завдяки введенню у перехідну зону оксиду Y_2O_3 .

Термоциклічна довговічність 2-х стадійних градієнтних ТЗП оптимальних хімічних складів, одержаних на основі матеріалу, що пропонується, складу (2-3)Cr-(2-3) Al_2O_3 -3 Y_2O_3 -YPSZ становить за результатами циклічного окислення пальцевих зразків 460 - 785 термоциклів при середньому значенні 600 термоциклів і стандартному відхиленні 107,5 термоциклів (18%).

Найбільший ефект застосування вказаних матеріалів згідно винаходу досягається при одержанні теплозахисних покриттів з плавним градієнтом хімічного складу і структури по товщині з зовнішнім керамічним шаром з діоксиду цирконію на підложці з жароміцних нікелевих сплавів, що не мають жаростійкого покриття або мають таке, одержане осадженням у вакуумі, вакуумно-плазмовим напиленням або методами термодифузійного насичення, коли потрібна висока надійність при формуванні термобар'єрних захисних покриттів і термоциклічна довговічність в умовах частих тепловмінів при робочій температурі 1135 - 1150°C.



Фиг.